

## Газобетон на основі комплексного поризатора, що містить сполуки заліза

О. О. Шишкіна, О. Б. Настич, К. М. Романенко, С. Ю. Олійник

*Хімічні процеси гідратації портландцементу забезпечують формування міцності бетону при стиску. За певних умов підвищення швидкості гідратації цементу сприяє підвищенню міцності бетону при стиску. Особливо це стосується ніздрюватих бетонів, зокрема газобетонів. В роботі було вивчено вплив комплексної добавки, яка сприяє газоутворенню при отриманні газобетону. Означена добавка та складається із суміші гідрофобної поверхнево-активної речовини – олеату кальцію, пергідролі і наномодифікатора – мінеральної добавки, яка містить сполуки заліза. Особливістю досліджень було вивчення одночасного впливу гідрофобних поверхнево-активних речовин, пергідролі та мінеральних речовин, що містять сполуки заліза на зміну міцності безавтоклавного газобетону. Дослідження виконано через недостатню міцність при стиску безавтоклавних газобетонів, при виготовленні яких застосовують у якості газоутворюючої добавки алюмінієву пудру або пергідролі. При застосуванні алюмінієвої пудри не витримується однорідність її розподілу в об'ємі бетону, окрім цього вартість алюмінієвої пудри достатньо висока. У процесі досліджень встановлено, що означена комплексна добавка змінює характер формування міцності газобетонів, а саме збільшує її величину. Доведено, що для управління процесами тужавіння цементу й формування міцності штучного каменя, який отримують в процесі гідратації цементу, при виготовленні газобетону на основі пергідролі, можна використовувати добавки-наномодифікатори, що містять сполуки заліза, тим самим підвищуючи абсолютну величину міцності при стиску таких бетонів у віці 28 діб. Найбільш ефективно застосовувати наномодифікатори, які містять суміш сполук заліза, що призводить до збільшення міцності газобетону до 50 %*

*Ключові слова: неавтоклавний газобетон, поверхнево-активні речовини, наномодифікатор, міцність газобетону, пергідролі, сполуки заліза*

### 1. Вступ

На будівельні конструкції промислових будинків і споруд, зокрема розташованих поблизу теплових апаратів, впливає навколишнє середовище, змінюючи фізико-механічні властивості матеріалів, з яких виготовлені ці конструкції, і, як наслідок, впливає на їхню довговічність. Це приводить до необхідності передбачати, при реконструкції будинків і споруджень, заходу щодо підвищення їхньої довговічності шляхом зниження температурного впливу навколишнього середовища.

Одним з ефективних матеріалів для захисту від теплових впливів навколишнього середовища, які мають низьку теплопровідність, є легкі й пористі бетони. Проте, такі бетони не мають достатню міцність при стиску.

Тому завдання одержання пористих бетонів, які мають досить високу міцність, при використанні поризаторів невисокої вартості, представляє значний науковий і практичний інтерес, а його рішення актуально.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Бетон, згідно [1], також являє собою поліструктурну систему «матриця – заповнювач – поверхня розділу між ними», у якій матрицею є цементний камінь. У той же час, цементний камінь є продуктом гідратації дисперсної системи «дисперсна фаза – дисперсійне середовище», у якій дисперсною фазою є частки в'язучого, а дисперсійним середовищем – вода або водяні розчини хімічних речовин. Структура цементного каменю, згідно [2], визначається видом і вмістом гідратних з'єднань. А також і зерен, які не прореагували, обсягом і розміром пор, у тому числі й технологічних тріщин [1], що утворюються при гідратації вихідних часток цементу, а також взаємним розташуванням всіх елементів структури.

У цей час відомо кілька методів керування поровою структурою цементного каменю й бетону [3–5]. До першої групи таких методів відноситься керування седиментаційними процесами в цементному камені. Даний метод дозволяє змінювати, як загальну кількість пор, так і їхні розміри [3]. Однак даний метод має певні обмеження, так як кількість пор в бетоні пов'язана із кількістю пористого заповнювача. Тобто при регулюванні структури бетону одночасно змінюється два параметри: кількість твердої частки (заповнювача) та кількість порожнин в бетоні. Це ускладнює і обмежує можливість варіювання щільністю та міцністю бетону. За другим методом в цементне тісто вводяться поверхнево-активні речовини (ПАР), які всмоктують повітря та впливають на формування структури й властивості цементного каменю в бетоні [3]. Означені речовини сповільнюють седиментаційні процеси, зменшують кількість великих пор у бетоні, що утворюються в результаті водовиділення, диспергують великі пори у велику кількість дрібних. Слід зазначити, що практично всі гідрофобно-пластифікуючі добавки, в тому або іншому ступені, мають здатність до деякого всмоктування повітря. Такі добавки знижують поверхневий натяг водних плівок на твердих частках і цим сприяють утворенню дуже дрібних повітряних пор – сфероїдів [3]. Роль зазначених добавок полягає не стільки у введенні повітря в бетон, скільки в перетворенні нерівномірно розподілених у бетоні великих повітряних пор у безліч дрібних повітряних пухирців діаметром 50–250 мкм. Означений метод утворення порожнин в бетоні також має свої обмеження. А саме, гідрофобно-пластифікуючі добавки не тільки модифікують поровий простір бетону, але й гальмують гідратацію цементу. Це призводить до необхідності обмежувати кількість означених добавок в бетоні, тобто обмежувати ступінь модифікації порожнин в бетоні. У третьому випадку [4] в бетон вводять речовини, які під дією складових цементу починають виділяти газ, пухирці якого й утворюють пори. Означений метод є найбільш ефективним методом утворення ніздрюватих бетонів, але має свої обмеження. Так, для утворення порожнин використовуються складові цементу, яких за певних умов не вистачає для забезпечення нормальної гідратації цементу, що знижує якість бетону.

Застосування сучасних технологій в виробництві бетонів досліджено у певному ряді робіт, серед яких слід зазначити результати досліджень, які наведено у роботах і [5, 6]. Але в роботі [5] приведені результати досліджень щільних бетонів. В роботі [6] розглянуто загальні принципи застосування сучасних технологій для отримання ніздрюватих бетонів.

В роботі [7] розглянута можливість утилізації бурового шламу на нафтовій основі залишків піролізу сланцевого газу для приготування неавтоклавного газобетону. Однак і у цій роботі використовували алюмінієву пудру, тобто не забезпечили ліквідацію відомих недоліків у бетону.

Для зменшення вартості бетонів у сучасній технології їх виготовлення [8] використовують наномодифікатори, які підвищують якість бетону, як у певний час [8], так і на протязі його існування [9]. Однак означені дослідження стосуються щільних бетонів і не можуть бути застосованими до ніздрюватих бетонів [10]. В той же час, роботах [11, 12] визначено, що мінеральні комплекси, які містять залізо, достатньо ефективно застосовувати у якості наномодифікатора бетону [11]. В даному випадку достатньо високий ефект проявляється при застосуванні оптимального співвідношення між фракціями означених комплексів. Однак і ці дослідження [11, 12] стосуються щільних бетонів і їх результати не можуть бути перенесеними на ніздрюваті бетони, тобто застосовані у технології їх виготовлення.

Визначене ж у роботі [13] явище газовиділення при застосуванні в бетонах у якості добавки сполук перехідних елементів, зокрема залізовмісних речовин, дозволяє припустити можливість їхнього застосування в якості компоненту газоутворювача для одержання газобетонів.

На підставі викладеного необхідно зазначити, що дослідження властивостей неавтоклавний газобетонів обмежені дослідженням таких бетонів при застосування у якості поризатора алюмінієвої пудри. А застосування останньої призводить до витрати компонентів цементу для утворення газу, відсутність гарантії повного використання поризатора на виготовлення газу, високу вартість бетону. Певна кількість перелічених недоліків відсутня у неавтоклавних бетонів, для виготовлення яких застосовують в якості утворювача пор пергідроль. Незначна кількість досліджень властивостей таких бетонів, особливо із застосуванням сучасних технологій, стримує використання означених бетонів й обумовлює необхідність проведення подальших досліджень.

### **3. Мета і завдання дослідження**

Метою дослідження є одержання ніздрюватого газобетону з підвищеною міцністю шляхом удосконалювання його складу за рахунок застосування комплексного поризатора, який складається із пергідроллю та речовин, що містять сполуки заліза.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

– вивчити вплив на властивості цементного тіста та бетону комплексного мінерально-органічного поризатора, що представляє собою систему «олеат кальцію – гідроокис натрію – пергідроль – наномодифікатор, що містить сполуки заліза»;

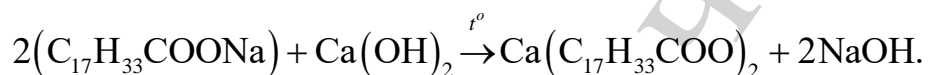
– розробити оптимальні склади комплексного мінерально-органічного поризатора.

#### 4. Матеріали та методи дослідження зразків неавтоклавно газобетону

Дослідження проводили із застосуванням портландцементу М400 (виробник ПАТ «Хайдельберг цемент Кривий Ріг», Україна), в якості дрібного заповнювача використовували дніпровський річковий пісок. В якості поверхнево-активної речовини (МПАР) – олеат натрію (Simagchem Corp., Китай). В якості наномодифікатора, що містить залізо використовували оксид, карбонат заліза та відходи збагачення залізних руд гірничо-збагачувальних комбінатів Криворізького залізорудного басейну, які мали розмір частинок 50...85 нм, що дозволяє віднести означені речовини до наночастинок.

Органічний компонент комплексного мінерально-органічного поризатора – олеат кальцію, готувався шляхом термічної обробки суміші в заданих співвідношеннях водяного розчину олеату натрію з гідроокисом кальцію при температурі  $(375 \pm 2)$  К.

У результаті одержували водний колоїдний розчин олеату кальцію, що містить гідроксид натрію



Як показав хімічний аналіз, в отриманому колоїдному розчині міститься до 5 % гідрооксиду натрію залежно від співвідношення між вихідними компонентами.

Отриманий розчин додавали в заданих, згідно плану експерименту, кількостях у систему «портландцемент – вода».

Експериментальні зразки бетону готували з бетонних сумішей, компоненти яких дозували в необхідних, згідно з планом експерименту, кількостях, перемішували в лабораторному змішувачі протягом 3 хвилин. Отримана суміш поміщалася в металеву форму-куб, яка має розмір сторін 7 см. Відформовані таким чином зразки бетону тверділи протягом 28 діб при вологості навколишнього середовища  $70 \pm 10$  % і температурі навколишнього повітря  $293 \pm 2$  К.

В експерименті варіювалися такі незалежні чинники:

$X_1$  – вміст мінеральної добавки-модифікатора в бетоні;

$X_2$  – вміст МПАР в бетоні;

$X_3$  – вид мінеральної добавки-модифікатора в бетоні.

Функціями відклику ( $y_i$ ) у дослідженнях були прийняті коефіцієнт спущування бетонної суміші та міцність при стиску бетону.

Опосередковану оцінку впливу модифікаторів на міцність бетону здійснювали за результатами визначення міцності при стиску газобетону з урахуванням новітніх методик експериментально-статистичної оцінки властивостей активованих і не активованих дрібнозернистих сумішей і бетонів. Склад бетону був прийнятий постійним у всіх дослідженнях з співвідношенням «цемент/дрібний заповнювач»=1/1. Визначення величини межі міцності при стиску зразків про-

водилося у відповідності зі стандартними методиками. Контроль міцності зразків здійснювали на універсальній машині УММ-100 (Росія).

## 5. Результати досліджень показників властивостей бетонних зразків

На першому етапі досліджень визначали вплив газоутворювача на властивості бетонної суміші – ступінь збільшення об'єму.

Вплив виду газоутворювача на ступінь збільшення об'єму системи «в'язуче – газоутворювач – вода» вивчався методом однофакторного експерименту.

В результаті виконаних досліджень визначено вплив виду й вмісту газоутворювача на ступінь збільшення об'єму системи «портландцемент – поризатор» (рис. 1). Визначено вплив співвідношення між залізистим і окисним компонентами поризатора на ступінь збільшення об'єму системи (рис. 2) та вплив співвідношення вихідних компонентів при одержанні олеату кальцію на ступінь збільшення об'єму системи (рис. 3). На другому етапі досліджень визначали вплив газоутворювача на властивості бетону – міцність при стиску, яка є одним з основних показників якості й визначає галузь використання бетонів на його основі.

У даній групі експериментів досліджувалася міцність ніздрюватого бетону, отриманого в результаті твердіння дисперсної системи «портландцемент – вода – комплексний поризатор» залежно від водоцементного відношення й вмісту комплексного поризатора (рис. 4).

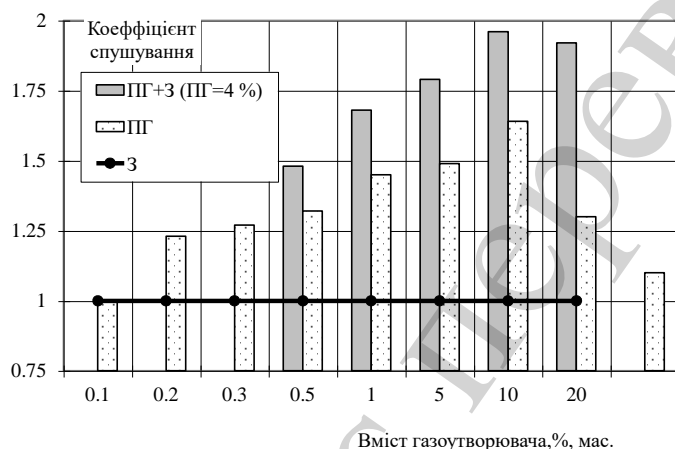


Рис. 1. Вплив виду й вмісту газоутворювача на ступінь збільшення об'єму системи «портландцемент – поризатор»: ПГ – пергідроль, З – оксид заліза

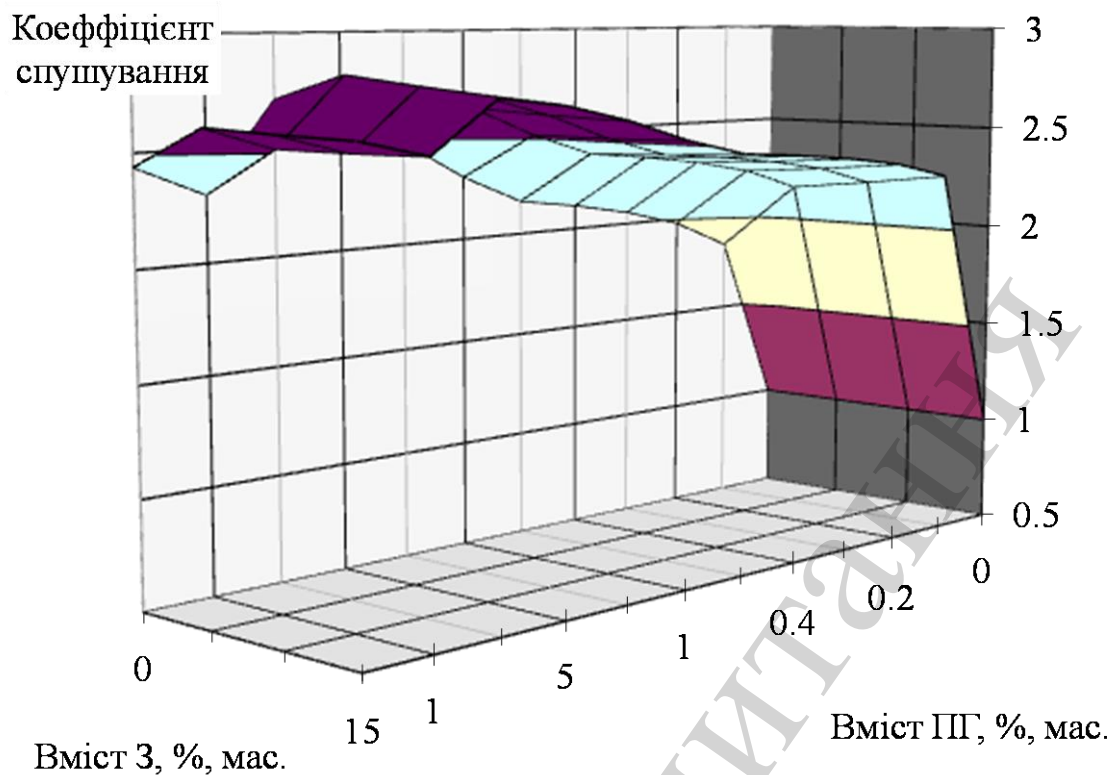


Рис. 2. Вплив співвідношення між залістим і окисним компонентами поризатора на ступінь збільшення об'єму системи «портландцемент – поризатор»: ПГ – пергідроль, З – залізовмісний наномодифікатор (оксид заліза)

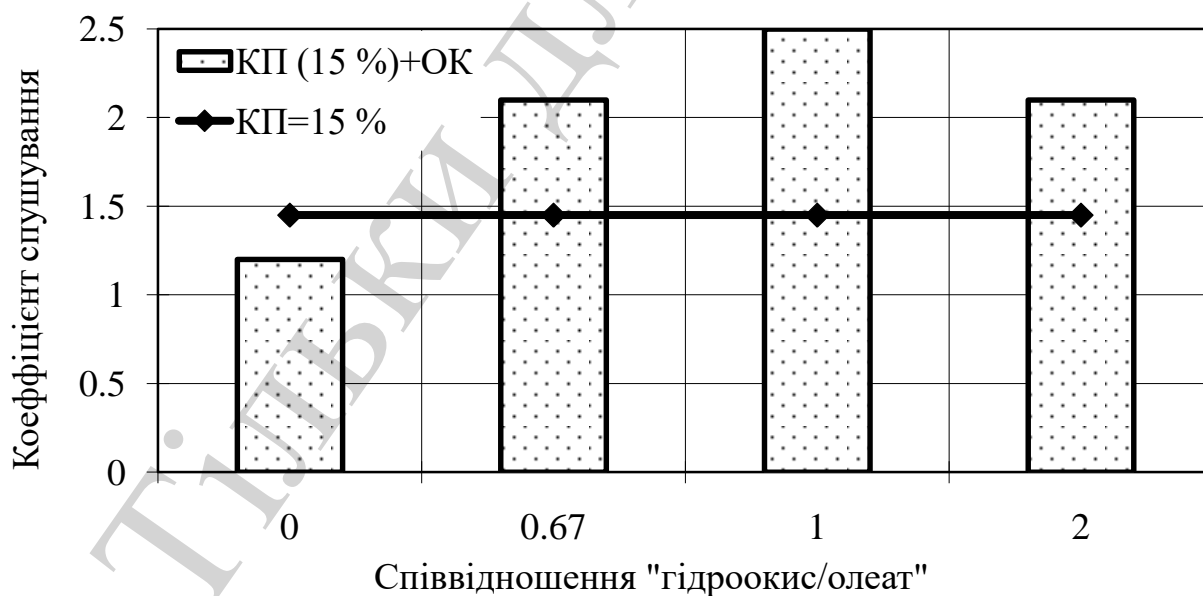


Рис. 3. Вплив співвідношення вихідних компонентів при одержанні олеату кальцію на ступінь збільшення об'єму системи «портландцемент – поризатор»: КП – комплексний поризатор (15 % З+0,15 % ПГ); ПГ – пергідроль; ОК – продукти реакції олеату натрію й гідроокису кальцію; З – оксид заліза

Міцність при  
стиску, МПа

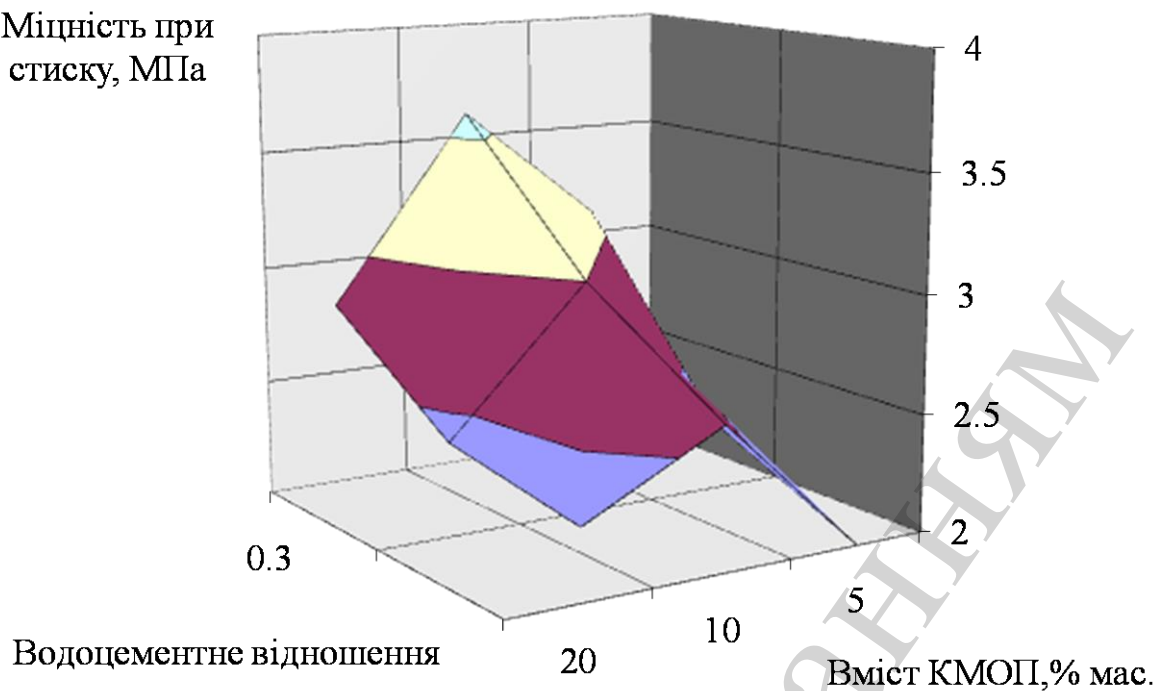


Рис. 4. Міцність бетону при стиску (КМОП – комплексний мінерально-органічний поризатор: (99,35 % З+0,15 % ПГ+0,5 % ОК); ПГ – пергідроль; ОК – продукти реакції олеату натрію й гідроокису кальцію; З – оксид заліза)

Зміна міцності бетону в часі є одним з основних показників формування його структури. У наступній групі експериментів досліджували зміну міцності ніздрюватого бетону у часі (рис. 5).

Для визначення оптимального складу (виду) наномодифікатора, що містить сполуки заліза, була досліджена міцність газобетону при застосуванні залізовміщуючої речовини, яка мала різне співвідношення між карбонатом та оксидом заліза (рис. 6).

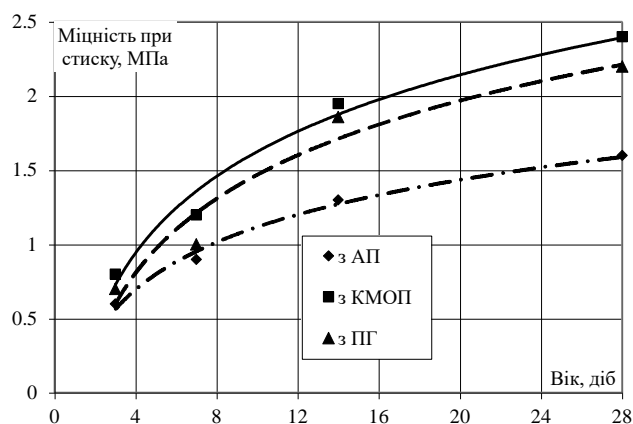


Рис. 5. Зміна міцності бетону в часі (АП – алюмінієва пудра)

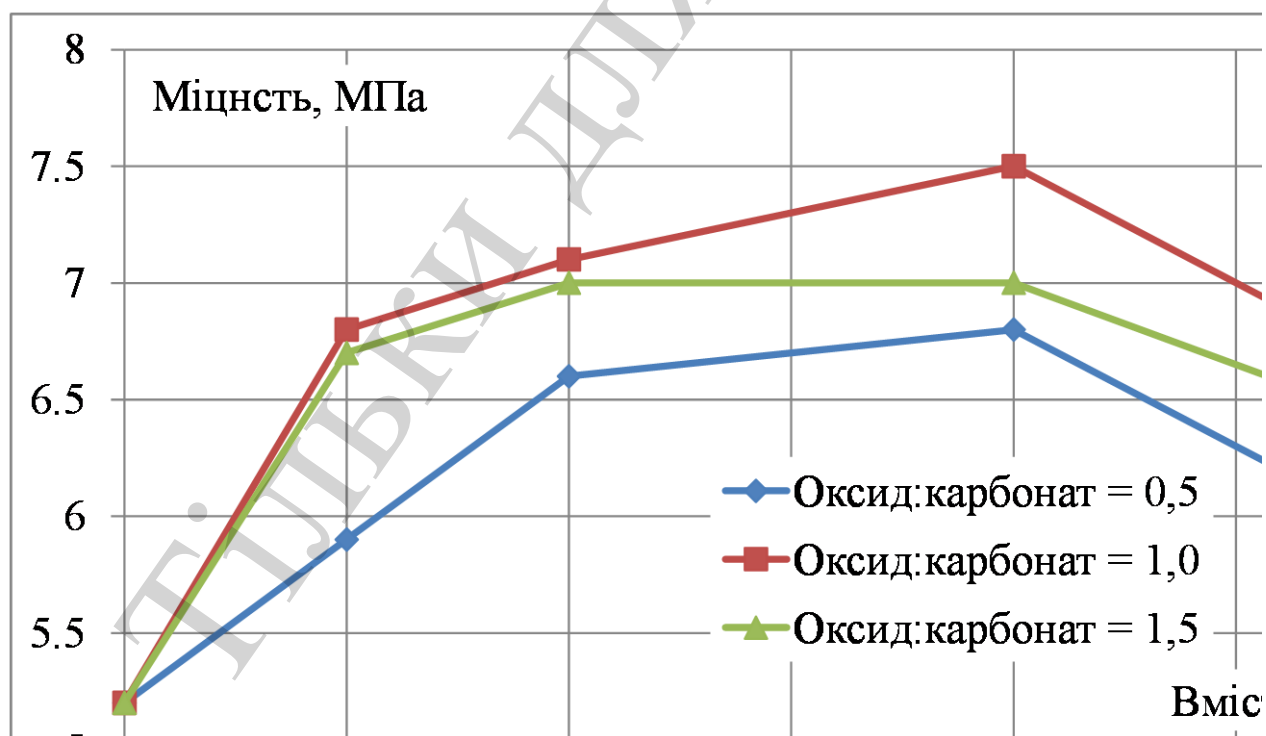


Рис. 6. Вплив складу комплексного залізовміщуючого наномодифікатора (КЗП) на міцність газобетону щільністю 700 кг/м³



Усі отримані результати досліджень пройшли перевірку та статистичну обробку, для забезпечення надійності та достовірності отриманих результатів.

Величина коефіцієнту варіації в дослідах для всіх експериментальних точок не перевищувала 4%, що й обумовлює достатньо високу надійність отриманих результатів.

## **6. Обговорення результатів дослідження властивостей неавтоклавного газобетону на основі пергідролу**

Виконані дослідження показали, що ведення в систему одночасно пергідролу й оксиду заліза забезпечує ступінь спущування розглянутої системи перевищуючий ступінь її спущування при використанні тільки пергідролу (рис. 1).

В умовах експерименту збільшення вмісту пергідролу в системі більше 5 % й оксиду заліза більше 20 % від маси цементу практично не приводить до подальшого збільшення спущування системи (рис. 2).

Це можна пояснити тим, що при зазначених витратах компонентів поризатора виділяється така кількість газу, яку система втримати у своєму об'ємі вже не може, газ проривається назовні й збільшення об'єму системи не відбувається.

Математичною обробкою результатів експериментів визначено вид рівняння регресії залежності коефіцієнта спущування від певних чинників:

$$K_b = 72,31 \times X + 0,12 \times Y - 3,36 \times X \times Y + 92,5 \times X^2 \times Y + + 0,11 \times X \times Y - 952,35 \times X^2 - 0,006 \times Y^2 - 3,42 \times X^2 \times Y^2, \quad (1)$$

де  $X$  – вміст пергідролу 0,1, % від маси в'язучого;  $Y$  – вміст оксиду заліза, % від маси в'язучого.

Виконані розрахунки за (1) показали, що оптимальна величина відношення залізистого компонента поризатора до пергідролу –  $X_2$  становить 40, при цьому коефіцієнт спущування дорівнює 2,28.

Таким чином, установлене підвищене виділення газу сумішшю «залізовміщуючий мінеральний комплекс – пергідроль» дозволяє замінити залізовмісними речовинами коштовний газоутворювач – пергідроль.

Так, наприклад, для одержання коефіцієнта спущування рівного 2 необхідно ввести в систему «портландцемент – газоутворювач» або 4 % пергідролу, або 15 % оксиду заліза й 0,5 % пергідролу. А для одержання коефіцієнта спущування рівного 1,7, необхідно вводити або 2 % пергідролу, або 15 % залізовмісного компонента й тільки 0,15 % пергідролу.

Збільшення ступеня поризації даних систем у порівнянні із системами «портландцемент – пергідроль – залізовмісний наномодифікатор – вода» і «шлакопортландцемент – пергідроль – залізовмісний наномодифікатор – вода» може бути пояснено здатністю ПАР такого виду до мікропіноутворення. У цьому випадку, мікропіна, що утворюється, утримує газ, що виділяється, обмежуючи його виділення із системи, що й приводить до збільшення об'єму останньої.

Крім того, гідрофобна ПАР, створюючи на поверхні цементу гідрофобізований шар, забезпечує більш повну участь молекул води в газоутворенні. При-

сутній гідроокис натрію, прискорює процеси гідратації розглянутих систем. Отже система «пергідроль – залізовмісний наномодифікатор – гідрофобна ПАР – гідроокис натрію» є ефективним поризатором цементного тіста, отриманого з гідралічних в'язучих речовин.

За величиною коефіцієнта спущування системи «портландцемент – вода – олеат кальцію – гідроокис натрію – пергідроль – залізовмісний наномодифікатор» оптимальний вміст гідрофобної ПАР –  $X_3$  становить 0,15 % від маси цементу. При цьому спостерігається максимальне збільшення об'єму системи.

Оптимальний за міцністю газобетону при стиску вміст комплексного мінерально-органічного поризатора в системі залежить від величини водоцементного відношення в ній.

В умовах експерименту швидкість набору міцності ніздрюватого бетону, поризованим комплексним мінерально-органічним поризатором, перевищує швидкість набору міцності ніздрюватого бетону, поризованим тільки алюмінієвим порошком або пергідролем.

Отримано рівняння регресії залежності міцності газобетону від вмісту комплексного поризатора –  $K$  та водоцементного відношення –  $Z$

$$\begin{aligned} R_w = & -25.77 + 21.6 \times Z - 0.6 \times Z^2 - \\ & -K(30.3 - 1 \times Z + 0.68 \times Z^2) - \\ & -K^2(4.34 - 2.4 \times Z + 0.1 \times Z^2), \text{ МПа,} \end{aligned} \quad (2)$$

де  $K=0,1 \cdot \Pi$ , %;  $Z=(B/C) \cdot 10$ ;  $\Pi$  – вміст КМОП;  $B/C$  – водоцементне відношення

Оптимальне співвідношення між оксидом і карбонатом заліза становить 1,0, а оптимальне співвідношення між пергідролем і наномодифікатором складає 1:40.

Міцність при стиску газобетону, який отримано із застосуванням комплексного поризатора, при використанні в якості наномодифікатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в кількості 5...8 % від кількості дисперсної фази системи вище міцності бездобавочних бетонів. Те саме спостерігається при застосуванні 10...20 % карбонату заліза.

Найбільш ефективним залізовміщуючим наномодифікатором є мінеральні комплекси, які містять суміш оксиду та карбонату заліза. Застосування наномодифікатора такого виду призводить до збільшення міцності бетону на 50 % відносно міцності бетону без комплексного поризатора. До таких мінеральних комплексів відносяться залізовміщуючі гірські породи – залізні руди та відходи збагачення залізних руд.

На практиці отримані рівняння регресії дають достатньо надійні за точністю розрахунків результати при проектуванні газобетонів середньою густиною 600...700 кг/м<sup>3</sup>. В даному випадку відхилення розрахункових і фактичних величин середньої густини та міцності газобетону не перевищують 7...8%, що достатньо для практичного використання.

В подальшому є необхідність уточнити отримані рівняння для газобетонів з меншою та більшою середньою густиною від досліджених.

## 7. Висновки

1. Проведеними дослідженнями встановлено особливості впливу на ступінь поризації та міцність при стиску газобетону комплексного поризатора, який являє собою дисперсну систему «мінеральний залізовміщуючий наномодифікатор – пергідроль – олеат кальцію». Означені особливості визначено в залежності від виду мінерального залізовміщуючого комплексу та його кількості в бетоні.

Завдяки дії комплексного поризатора, механічна міцність при стиску бетону підвищується на 20...50 % в порівнянні з бетоном, який не містить комплексного поризатора.

2. Доведено ефективність використання наномодифікатора, що містить суміш оксиду та карбонату заліза. Оптимальне співвідношення між оксидом і карбонатом заліза становить 1,0. Оптимальне співвідношення між пергідролем і наномодифікатором складає 1:40. Ефективність застосування наномодифікатора, який містить інші сполуки заліза, потребує подальшого дослідження. Отримані результати свідчать про можливість спрямованого регулювання процесів формування міцної структури газобетонів шляхом використання комплексного поризатора, який містить пергідроль, колоїдні поверхнево-активні речовини, які здатні утворювати міцели та мінеральний наномодифікатор, що містить сполуки заліза.

## Література

1. Murthy, A., Palani, G., Iyer, N. (2010). Impact Analysis of Concrete Structural Components. *Defence Science Journal*, 60 (3), 307–319. doi: <https://doi.org/10.14429/dsj.60.358>
2. Aïtcin, P.-C. (2000). Cements of yesterday and today. *Cement and Concrete Research*, 30 (9), 1349–1359. doi: [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(00\)00365-3](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(00)00365-3)
3. Хигерович, М. И., Байер, В. Е. (1979). Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. М.: Стройиздат, 126.
4. Кевеш, П. Д., Эршлер, Э. Я. (1961). Газобетон на пергидроле. М.: Госстройиздат, 86.
5. Шишкіна, О. О., Шишкін, О. О. (2016). Дослідження впливу нанокаталізу на формування міцності реакційного порошкового бетону. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 1 (6 (79)), 55–60. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.58718>
6. Ramamurthy, K., Kunhanandan Nambiar, E. K., Indu Siva Ranjani, G. (2009). A classification of studies on properties of foam concrete. *Cement and Concrete Composites*, 31 (6), 388–396. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.04.006>
7. Wang, C., Lin, X., Wang, D., He, M., Zhang, S. (2018). Utilization of oil-based drilling cuttings pyrolysis residues of shale gas for the preparation of non-autoclaved aerated concrete. *Construction and Building Materials*, 162, 359–368. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.151>

8. Шишкіна, О. О. (2016). Дослідження впливу поверхнево-активних речовин, що утворюють міцели, на міцність ніздрюватого реакційного порошкового бетону. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 2 (6 (80)), 66–70. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.63706>
9. Shishkina, A. (2017). Study of change in the deformation-strength properties of nanomodified fine-grained concretes over time. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (6 (87)), 50–54. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.101032>
10. Liu, C.-T., Huang, J.-S. (2008). Highly flowable reactive powder mortar as a repair material. *Construction and Building Materials*, 22 (6), 1043–1050. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.009>
11. Shishkin, A., Netesa, M., Scherba, V. (2017). Effect of the iron-containing filler on the strength of concrete. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (6 (89)), 11–16. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109977>
12. Shishkin, A., Netesa, N., Netesa, A. (2019). Determining the rational compositions of low-strength concretes. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (6 (97)), 47–52. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.156599>
13. Шишкін, О. О. (2016). Дослідження впливу сполук перехідних елементів на міцелярний каталіз формування міцності реакційного порошкового бетону. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 2 (6 (80)), 60–65. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.63957>
- 14.